

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-356029

(43) 公開日 平成4年(1992)12月9日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/35	5 0 4	7246-2K		
// C 0 9 K 9/02		Z 8930-4H		

審査請求 未請求 請求項の数2(全9頁)

(21) 出願番号 特願平3-173014

(22) 出願日 平成3年(1991)6月18日

(31) 優先権主張番号 特願平2-174958

(32) 優先日 平2(1990)7月2日

(33) 優先権主張国 日本(JP)

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 高橋 昌之

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72) 発明者 杉山 常俊

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(72) 発明者 宇加地 孝志

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合

成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 岩見谷 周志

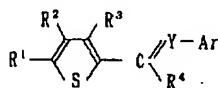
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非線形光学素子

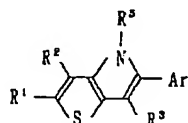
(57) 【要約】

【構成】 本発明の非線形光学素子は、下記一般式(1)および(2)、

【化1】



【化2】



(式中、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルビロキシ基または置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基もしくはカルボキシ基を表し、R<sup>5</sup> は水素原子または置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基もしくはカルボキシ基、または置換されたシリル基を表し、Yは、=CH- または =N- を

示し、Arは置換基を有していてもよい芳香族性環式基を表す)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を有してなることを特徴とする。

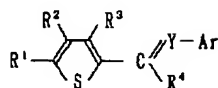
【効果】 本発明の非線形光学素子は、高いSHG特性または電気光学的効果を示す。また該素子を構成する有機化合物は、安定で大きな結晶を容易に形成し、さらに高分子マトリックス中に分散させることができ、かつ外部電場により容易に配向させることが可能であるので、この非線形光学素子は、製造が容易で工業的実用性が高く、しかも安定な特性を示す。

1

【特許請求の範囲】

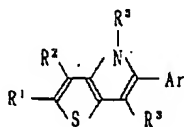
【請求項1】 下記一般式(1):

【化1】



(式中、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  および  $R^4$  は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルビロキシ基または置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基もしくはカルボキシシル基を表し、 $Y$ は、 $=CH-$ または $=N-$ を示し、 $Ar$ は置換基を有していてもよい芳香族性環式基を表す)で表される化合物および下記一般式(2):

【化2】



(式中、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  および  $Ar$ は前記のとおりであり、 $R^5$  は水素原子または置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基もしくはカルボキシシル基、または置換されたシリル基を表す)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を有してなる非線形光学素子。

【請求項2】 前記一般式(1)で表される化合物および前記一般式(2)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を高分子マトリックスに化学的に結合してなる高分子化合物を有してなる非線形光学素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、第2高調波をはじめとする高次の高調波の発生、光混合、光変調、光パラメトリック発振、光スイッチ等に利用される非線形光学素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、非線形光学素子の材料としては、無機化合物および有機化合物が知られている。無機化合物からなる2次の非線形光学材料としては、 $KBz$ ,  $PO_4$ ,  $LiNbO_3$ ,  $Na_2 PO_4$  等の無機強誘電体からなるものが知られているが、最近、これらの無機強誘電体に比べて大きな2次の非線形光学特性を有する有機化合物として尿素、2-メチル-4-ニトロアニリン等が知られるに至った。また無機化合物からなる3次の非線形光学材料としては、ガリウムヒ素等の無機半導体、有機化合物からなる3次の非線形光学材料としては、ポリジアセチレン等が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、有機化合物

2

が2次の非線形光学特性(以下「SHG特性」という)または電気光学的效果を示すためには、分子自身が鏡映対称を有しない構造であるとともに、結晶化に際して鏡映対称の対称中心を有しない結晶構造を生成できることが必要である。さらに実用上、かかる構造の大きな単結晶の製造が容易であること、結晶は室温で吸湿性、昇華性等が低くて安定であること、素子機能の面から波長変換効率が高いこと、等が求められる。またこのような有機化合物を高分子マトリックス中に分散あるいは溶解させたものは、分子配列が等方的で個々の分子のSHG特性または電気光学的效果が打消し合い、構造体全体としてSHG特性または電気光学的效果を示さないが、高分子マトリックス中に分散あるいは溶解させたものを外部電場の作用等を利用して分子を配向させることによって、SHG特性または電気光学的效果を示すようにすることができる。

【0004】しかし、上記の尿素は、鏡映対称を持たず、比較的大きな結晶を作ることができるが、吸湿性が大きく不安定であるという問題点がある。また、2-メチル-4-ニトロアニリンは、鏡映対称を持たない結晶を作り大きなSHG特性を示すが、昇華性がある不安定である上、大きな単結晶を得ることが困難であるという問題点を有している。さらに、これらの材料は、必要とする十分な非線形光学素子性能を発現するのに十分な濃度で高分子マトリックス中に分散させることが困難である。

【0005】そこで、本発明の目的は、上記問題点を解決し、鏡映対称を有せず良好なSHG特性または電気光学的效果を示し、しかも安定で大きな結晶を容易に得ることができ、さらに高分子マトリックス中に十分な濃度で分散あるいは溶解させることができ、また良好な加工性を有し機械的強度に優れ、かつ必要に応じて外部電場の作用等を利用して容易に配向させることができる有機化合物を有してなる非線形光学素子を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる目的を達成するものとして、下記一般式(1):

【化1】(式中、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  および  $R^4$  は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、カルビロキシ基または置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基もしくはカルボキシシル基を表し、 $Y$ は、 $=CH-$ または $=N-$ を示し、 $Ar$ は置換基を有していてもよい芳香族性環式基を表す)で表される化合物および下記一般式(2):

【化2】(式中、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  および  $Ar$ は前記のとおりであり、 $R^5$  は水素原子または置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基もしくはカルボキシシル基、または置換されたシリル基を表す)で表される化合物からなる群から選ばれる少な

くとも一種の化合物を有してなる非線形光学素子を提供する。

【0007】また、本発明は、かかる目的を達成するものとして、前記一般式(1)で表される化合物および前記一般式(2)で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を高分子マトリックスに化学的に結合してなる高分子化合物を有してなる非線形光学素子を提供する。

【0008】一般式(1)で表される化合物

本発明に用いられる一般式(1)で表される化合物に関し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  および  $R^4$  で表される種々の原子および基としては、次に説明するものが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素を挙げることができる。カルビルオキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、およびベンジルオキシ基等のアリールオキシ基を挙げることができる。置換されていてもよいアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基等の炭素原子数1~20のものを挙げることができる。置換されていてもよいアルケニル基としては、例えばビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキサデセニル基、ブタジエニル基、ヘキサデカジエニル基等の炭素原子数2~20のものを挙げることができる。置換されていてもよいアルキニル基としては、例えばエチニル基、プロパルギル基、ブチニル基、ヘキサデシニル基等の炭素原子数2~16のものを挙げることができる。置換されていてもよいアリール基としては、例えばフェニル基、ピフェニル基、ナフチル基等の炭素原子数6~22のものを挙げることができる。上記のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基およびアリール基が有していてもよい置換基としては、例えばメチル基、エチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、エチニル基等のアルキニル基、ベンジル基、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素等のハロゲン原子、メトキシ基等のアルコキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、カルボキシ基およびニトロ基を挙げることができる。置換されていてもよいアミノ基の具体例としては、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ベンジルアミノ基等を挙げることができる。置換されていてもよいカルボキシ基の具体例としては、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、およびベンジルオキシカルボニル基等のアリロキシカルボニル基を挙げることができる。

【0009】一般式(1)において、Arで表される芳香族性環式基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等の炭素環式芳香族基、およびピリジル基、キノリル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基等のヘテロ環式芳香族 50

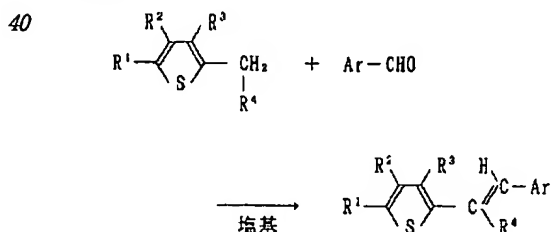
基、並びにこれらの基が有する水素原子がニトロ基、シアノ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、パーフルオロアルキル基等の電子吸引性基、およびアミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、水酸基、アルコキシ基、アルキル基、ハロゲン原子等の電子供与基から選ばれる１種または２種以上の基で置換されたものを挙げることができる。

【0010】このような一般式(1)において、Yが=C  
H-である場合の化合物の具体例としては、トランス-  
10 1-フェニル-2-(5-メトキシカルボニル- 3-ニトロ- 2-チ  
エニル) エテン、トランス-1-(2-クロロフェニル)- 2-  
(5-メトキシカルボニル- 3-ニトロ- 2-チエニル) エテ  
ン、トランス-1-(4-ジメチルアミノフェニル)- 2-(5-メ  
トキシカルボニル- 3-ニトロ- 2-チエニル) エテン、ト  
ランス-1-(2-メトキシフェニル)- 2-(5-メトキシカルボ  
ニル- 3-ニトロ- 2-チエニル) エテン、トランス-1-(2,  
4,6-トリメトキシフェニル)- 2-(5-メトキシカルボニル  
- 3-ニトロ- 2-チエニル) エテン、トランス-1-(フェニ  
ル)- 2-(5-エトキシカルボニル- 3-ニトロ- 2-チエニ  
20 ル) エテン、トランス-1-(2-クロロフェニル)- 2-(5-エ  
トキシカルボニル- 3-ニトロ- 2-チエニル) エテン、ト  
ランス-1-(4-ジメチルアミノフェニル)- 2-(5-エトキシ  
カルボニル- 3-ニトロ- 2-チエニル) エテン、トランス  
-1-(2-メトキシフェニル)- 2-(5-エトキシカルボニル-  
3-ニトロ- 2-チエニル) エテン、トランス-1-(2,4,6-ト  
リメトキシフェニル)- 2-(5-エトキシカルボニル- 3-ニ  
トロ- 2-チエニル) エテン等を挙げることができる。

【0011】これらの化合物の中でも好ましいものとしては、例えばトランス-1-(4-ジメチルアミノフェニル)-  
30 2-(5-メトキシカルボニル 3-ニトロ 2-チエニル) エ  
テン、トランス-1-(2-メトキシフェニル)- 2-(5-メトキシ  
カルボニル 3-ニトロ 2-チエニル) エテン等を挙げ  
ることができる。

【0012】上述したYがCH<sub>3</sub>である場合の化合物は、例えばV.M.Colburn, B.Iddon, H.Suschitzky, J.C.S.Perkin I, 2436(1977)に記載された下記反応にしたがって合成することができ、この反応は下記式(3)で示される。

【化3】



【0013】また一般式(1)において、Yが=N-である場合の化合物の具体例としては、N-(チオフエン-2-イリデン)-4-ニトロアニリン、N-(チオフエン-2-イリデン)-4-ジメチルアミノアニリン、N-(5-ニトロチオフ

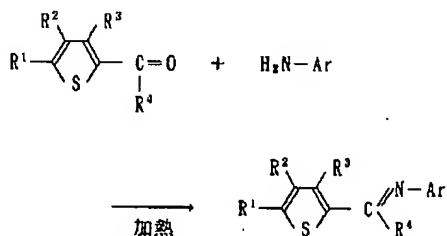
5

エン-2-イリデン) アニリン、N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)-4-ジメチルアミノアニリン、N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)-4-アニシジン、N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)-2,4-ジメトキシアニリン、N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)-4-クロロアニリン、N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)-4-シアノアニリン、N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)-4-メトキシカルボニルアニリン、N-(5-メトキシカルボニル-3-ニトロチオフェン-2-イリデン) アニリン、5-[N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)]アミノ-2-メトキシピリジン、2-[N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)]アミノチアゾール等を挙げることができる。

【0014】これらの化合物の中でも好ましいものとしては、例えば N-(チオフェン-2-イリデン)-4-ジメチルアミノアニリン、N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン) アニリン、N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)-4-ジメチルアミノアニリン等を挙げることができる。

【0015】上述したYが=N-である場合の化合物は、例えば V.M. Colburn, B. Iddon, H. Suschitzky, J.C. S. Perkin I, 1337(1979)に記載された反応にしたがって合成することができ、この反応は下記式(4)で示される。

【化4】



【0016】一般式(2)で表される化合物

一般式(2)において、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> およびArは、一般式(1)について説明したとおりである。一般式(2)においてR<sup>5</sup>により表される置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、およびカルボキシ基は、それぞれ、一般式(1)のR<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>について説明したものと同様である。R<sup>5</sup>により表される置換されたシリル基としては、例えばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基等を挙げることができる。

【0017】このような一般式(2)で表される化合物の具体例としては、5-フェニルチエノ[3,2b]ピロール、5

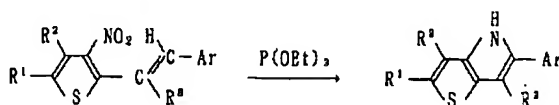
6

-(4-ジメチルアミノフェニル)チエノ[3,2b]ピロール、5-(2-メトキシフェニル)チエノ[3,2b]ピロール、2,6-ジメチル-5-フェニルチエノ[3,2b]ピロール、5-(2-クロロフェニル)チエノ[3,2b]ピロール、5-(2,4,6-トリメトキシフェニル)チエノ[3,2b]ピロール、5-フェニルチエノ[3,2b]ピロール-2-カルボン酸、5-(4-ジメチルアミノフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボン酸、5-(2-メトキシフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボン酸、2,6-ジメチル-5-フェニルチエノ[3,2b]ピロール-3-カルボン酸、5-(2-クロロフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボン酸、5-(2,4,6-トリメトキシフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボン酸、メチル-5-フェニルチエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレート、メチル-5-(4-ジメチルアミノフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレート、メチル-5-(2-メトキシフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレート、メチル-2,6-ジメチル-5-フェニルチエノ[3,2b]ピロール-3-カルボキシレート、メチル-5-(2-クロロフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレート、メチル-5-(2,4,6-トリメトキシフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレート、エチル-5-フェニルチエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレート、エチル-5-(4-ジメチルアミノフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレート、エチル-5-(2-メトキシフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレート、エチル-2,6-ジメチル-5-フェニルチエノ[3,2b]ピロール-3-カルボキシレート、エチル-5-(2-クロロフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレート、エチル-5-(2,4,6-トリメトキシフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレート等を挙げることができる。

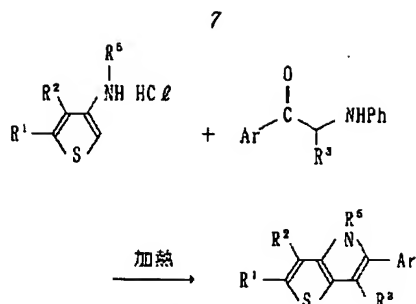
【0018】これらの化合物の中でも好ましいものとしては、例えばメチル-5-(4-ジメチルアミノフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレート、メチル-5-(2-メトキシフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレート等を挙げることができる。

【0019】上述した一般式(2)で表される化合物は、例えば V.M. Colburn, B. Iddon, H. Suschitzky, J.C. S. Perkin I, 2436(1977)、V.I. Shvedov, A.N. Grinev, V.K. Vasil'eva, Khim. Geterotsikl. Soed. 276(1970)等に記載された反応にしたがって合成することができ、この反応は下記式(5)または(6)で表される。

【化5】



【化6】



#### 【0020】結晶の製造

以上のようにして得られる一般式(1)または(2)で表される化合物から、徐冷却法、スローエバポレーション法等の再結晶法によって、鏡映対称性のない良好な結晶を得ることができる。この再結晶法に用いる溶媒としては、例えば酢酸エチル、エタノール、アセトン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ヘキサン、トルエン、ベンゼン等の有機溶媒およびこれらの混合溶媒を挙げることができる。また昇華法によっても上記一般式(1)または(2)で表される化合物から鏡映対称のない良好な結晶を得ることができる。さらに熔融状態にある一般式(1)または(2)で表される化合物からの引上げ法によっても良好な結晶を得ることができる。さらに一般式(1)または(2)で表される化合物をガラスキャピラリー中あるいはガラス等の基板に設けた溝状凹部中に導入し、これらの形状に応じた形での結晶成長を行なうこともできる。このときゾーンメルティング法を用いて結晶成長を行なうこともできる。また、これらの方法においては、結晶成長に種結晶を用いて行なってもよい。

#### 【0021】非線形光学素子の製造

本発明の非線形光学素子は、前記一般式(1)または(2)で表される化合物の単結晶またはファイバー状に結晶化させたそのもの自身を用いて製造される。この際、結晶表面の一部もしくは全体を被覆保護してもよい。この保護被覆材料としては、ガラス、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレン、セルロースアセテート、ポリスチレン、アクリロニトリル-ポリスチレン共重合体、ポリエチレングリコールビスアリルカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリイミド等を挙げることができる。さらに屈折率の整合をとる目的で、該結晶を、流動パラフィン、シリコンオイル、フッ素系オイル等の結晶に対して不活性な溶媒に浸漬して用いることができる。さらに、該結晶の表面に、例えば米国特許第3,330,681号明細書、特公昭56-15481号公報、特開昭58-60701号公報、特開昭55-40631号公報等に開示されている方法によって、無反射コーティング等の被覆層を設けることもできる。また結晶全体を、各種シリコンオイル、フッ素系オイル等の不活性媒体等により冷却あるいは加熱してもよい。

【0022】また前記一般式(1)または(2)で表される

8

化合物を高分子マトリックス中に分散あるいは溶解させることによって、本発明の非線形光学素子を製造することもできる。高分子マトリックス中に分散あるいは溶解させる方法としては、例えば一般式(1)または(2)で表される化合物とマトリックスとなる高分子とを溶媒に溶解させて混合した後に溶媒を除去する方法、両者を融解させて混合する方法、当該化合物の存在下で単量体を重合開始剤、加熱、光照射等によって重合し、マトリックスとなる高分子を形成する方法等を挙げることができる。これらの場合において、必要に応じて酸、塩基、金属等を共存させ、一般式(1)または(2)で表される化合物の官能基と高分子マトリックスの官能基との間で、交換、縮合、付加、架橋等の反応を起こさせて化学的な結合を形成することもできる。また、一般式(1)または(2)で表される化合物の存在下で高分子マトリックスの単量体を重合開始剤、加熱、光照射等によって重合し、高分子マトリックスを形成する方法の場合、当該化合物が重合性の官能基を有しているときは当該化合物単独で重合したり他の単量体と共重合したりしてもよい。

【0023】これらの場合に使用される高分子マトリックスの材料としては、例えばポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリプロピレン、セルロースアセテート、ポリスチレン、アクリロニトリル-ポリスチレン共重合体、ポリメチルスチレン、ポリエチレングリコールビスアリルカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリエチレンオキッド、ポリ酢酸ビニル、ポリアセタール、ポリフェニレンオキッド、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等を挙げることができる。また使用可能な溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等の有機溶媒、およびこれらの混合溶媒を挙げることができる。

【0024】以上のようにして一般式(1)または(2)で表される化合物を高分子マトリックス中に分散あるいは溶解させたものは、溶媒に溶解させスピンコーティング等の方法により薄膜化することができる。これらの場合に使用可能な溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等およびこれらの混合溶媒を挙げることができる。3次、5次等の奇数次の非線形光学特性を利用するにあたっては、以上のようにして形成したフィルムをそのまま用いることができる。

【0025】一般式(1)または(2)で表される化合物を高分子マトリックス中に分散あるいは溶解させ薄膜化されたものは、外部電場の作用等を利用して分子を配向させることができる。この外部電場の作用等を利用する方法としては、例えば K.D.Singer, J.E. Sohn and S.J.

Lalama, App. Phys. Lett. 49, 248(1986)に記載された平板電極による電場を用いる方法、P. Pantelis, J.R. Hill and G.J. Davies, "Poled copoly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) as a host for guest nonlinear optical molecules" in Nonlinear Optical and Electro-active Polymers (Plenum, New York, 1988), p. 229に記載されたコロナ放電による電場を用いる方法等を挙げることができる。

【0026】また、一般式(1)または(2)で表される化合物を高分子マトリックス中に分散あるいは溶解させたものから、導波路を製造することができる。導波路を製造する方法としては、例えば J.I. Thackara, G.F. Liscomb, M.A. Stiller, A.J. Tichnor and R. Lytel, App. Phys. Lett. 52, 1031(1988)に記載された方法等を挙げることができる。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これによって限定されるものではない。

#### 【0028】合成例1

トランス-1-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(5-メトキシカルボニル-3-ニトロ-2-チエニル)エテンの合成：メチル-2-メチル-3-ニトロチオフェン-5-カルボキシレート 20.0gと、4-(ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド 22.2gを、メタノール 200gに加え、加温し溶解させた。次いで、ピロリジン 0.4gを加え、24時間、加熱し還流させた。その後、反応混合物を濃縮し、水を加え、酢酸エチルにより生成物の抽出を行い、硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を除去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、酢酸エチルから再結晶することによりトランス-1-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(5-メトキシカルボニル-3-ニトロ-2-チエニル)エテン23.1gを得た。この化合物は、吸湿性および昇華性がなく、60℃、60%湿度下で2か月間放置後も何ら変化はみられなかった。

#### 【0029】合成例2

メチル-5-(4-ジメチルアミノフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレートの合成：トランス-1-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(5-メトキシカルボニル-3-ニトロ-2-チエニル)エテン 23.1gと亜リン酸トリエ

チル 63.0gを混合し2時間加熱し還流させた。得られた反応混合物を減圧下で濃縮した後、残渣を四塩化炭素を用いて再結晶し、メチル-5-(4-ジメチルアミノフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレート 12.5gを得た。この化合物は、吸湿性および昇華性がなく、60℃、60%湿度下で2か月間放置後も何ら変化はみられなかった。

#### 【0030】合成例3

トランス-1-(2-メトキシフェニル)-2-(5-メトキシカルボニル-3-ニトロ-2-チエニル)エテンの合成：4-(ジメチルアミノ)ベンズアルデヒドの代わりに2-メトキシベンズアルデヒド20.3gを用いた以外は、合成例1と同様にしてトランス-1-(2-メトキシフェニル)-2-(5-メトキシカルボニル-3-ニトロ-2-チエニル)エテン 19.8gを得た。この化合物は、吸湿性および昇華性がなく、60℃、60%湿度下で2か月間放置後も何ら変化はみられなかった。

#### 【0031】合成例4

メチル-5-(2-メトキシフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレートの合成：トランス-1-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(5-メトキシカルボニル-3-ニトロ-2-チエニル)エテンの代わりにトランス-1-(2-メトキシフェニル)-2-(5-メトキシカルボニル-3-ニトロ-2-チエニル)エテン 19.8gを用いた以外は、実施例2と同様にしてメチル-5-(2-メトキシフェニル)チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレート 11.2gを得た。この化合物は、吸湿性および昇華性がなく、60℃、60%湿度下で2か月間放置後も何ら変化はみられなかった。

#### 【0032】実施例1~4

上記合成例によって得られた化合物の2次非線形感受率( $\beta$ )を定電場入力第2高調波発生法(dc-SHG法：B.F. Levine, C.G. Bethea, J. Chem. Phys. 63;2666(1975))を用いて測定した。測定に際し、溶媒としてジオキサンを用い、波長 1.6  $\mu$ m, エネルギー 3mJ/パルスのレーザー光を入射し、入力定電場は50kV/cmを印加した。計測の結果を表1に示す。

#### 【0033】

【表1】

	使用した化合物	2次非線形感受率 ( $\beta$ ) (単位: $10^{-30}$ esu)
実施例1	トランス-1-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(5-メトキシカルボニル-3-ニトロ-2-チエニル) エテン	153
実施例2	メチル-5-(4-ジメチルアミノフェニル) チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレート	58
実施例3	トランス-1-(2-メトキシフェニル)-2-(5-メトキシカルボニル-3-ニトロ-2-チエニル) エテン	70
実施例4	メチル-5-(2-メトキシフェニル) チエノ[3,2b]ピロール-2-カルボキシレート	7.4

## 【0034】合成例5

N-(チオフェン-2-イリデン)-4-ジメチルアミノアニリンの合成: 2-チオフェンカルボキシアリアルデヒド 11.2g と、4-ジメチルアミノアニリン13.6gとを、ベンゼン 500mlに溶解させ、次いでp-トルエンスルホン酸一水和物 0.6gを加えた。反応の進行に伴って発生する水をモレキュラーシーブス3Aで除去しながら、3時間、加熱し還流を行なった。その後、反応混合物を濃縮し、反応残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、ヘキサンから再結晶することにより N-(チオフェン-2-イリデン)-4-ジメチルアミノアニリン 17.5gを得た。この化合物は、吸湿性および昇華性がなく、60℃、60%湿度下で2か月間放置後も何ら変化はみられなかった。

## 【0035】合成例6

N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン) アニリンの合成: 2-チオフェンカルボキシアリアルデヒドの代わりに5-ニトロ-2-チオフェンカルボキシアリアルデヒド 15.7gを使用し、また4-ジメチルアミノアニリンの代わりにアニリン 9.3gを使用した以外は、合成例5と同様の操作により、N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン) アニリン 14.4gを得た。この化合物は、吸湿性および昇華性がなく、60℃、60%湿度下で2か月間放置後も何ら変化はみられなかった。

## 【0036】合成例7

N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)-4-ジメチルアミノアニリンの合成: 2-チオフェンカルボキシアリアルデヒドの代わりに5-ニトロ-2-チオフェンカルボキシアリアルデヒド 15.7gを用い、再結晶を酢酸エチルから行なった以

外は、合成例5と同様の操作により、N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)-4-ジメチルアミノアニリン 16.2gを得た。この化合物は、吸湿性および昇華性がなく、60℃、60%湿度下で2か月間放置後も何ら変化はみられなかった。

## 【0037】合成例8

N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)-2,4-ジメトキシアニリンの合成: 2-チオフェンカルボキシアリアルデヒドの代わりに5-ニトロ-2-チオフェンカルボキシアリアルデヒド 15.7gを使用し、また4-ジメチルアミノアニリンの代わりに2,4-ジメトキシアニリン 15.3gを使用し、再結晶をヘキサンとトルエンの混合物から行なった以外は、合成例5と同様の操作により、N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)-2,4-ジメトキシアニリン 23.5gを得た。この化合物は、吸湿性および昇華性がなく、60℃、60%湿度下で2か月間放置後も何ら変化はみられなかった。

## 【0038】合成例9

2-[N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)]アミノチアゾールの合成: 2-チオフェンカルボキシアリアルデヒドの代わりに5-ニトロ-2-チオフェンカルボキシアリアルデヒド 15.7gを使用し、また4-ジメチルアミノアニリンの代わりに2-アミノチアゾール 10.0gを使用した以外は、合成例5と同様の操作により、2-[N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)]アミノチアゾール 14.4gを得た。この化合物は、吸湿性および昇華性がなく、60℃、60%湿度下で2か月間放置後も何ら変化はみられなかった。

## 【0039】合成例10

N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)-4-(6-ヒドロキ

シヘキシル) アニリンの合成: 2-チオフェンアルデヒドの代わりに5-ニトロ- 2-チオフェンカルボキシアルデヒド 15.7gを使用し、また4-ジメチルアミノアニリンの代わりに 4-(6-ヒドロキシヘキシル) アニリン 21.0gを使用した以外は、合成例5と同様の操作により、N-(5-ニトロチオフェン- 2-イリデン)- 4-(6-ヒドロキシヘキシル) アニリン 19.3gを得た。この化合物は、吸湿性および昇華性がなく、60℃、60%湿度下で2か月間\*

\* 放置後も何ら変化はみられなかった。

【0040】実施例5~10、比較例1

合成例5~10によって得られた各化合物の2次非線形感受率( $\beta$ )を、実施例1と同様の方法により測定した。また比較例1として、2-メチル-4-アニリンの2次非線形感受率を同条件で測定した。結果を表2に示す。

【0041】

【表2】

	使用した化合物	2次非線形感受率 ( $\beta$ ) (単位: $10^{-10}$ esu)
実施例5	N-(チオフェン- 2-イリデン)-4-ジメチルアミノアニリン	78
実施例6	N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン) アニリン	104
実施例7	N-(5-ニトロチオフェン- 2-イリデン)-4-ジメチルアミノアニリン	559
実施例8	N-(5-ニトロチオフェン- 2-イリデン)-2,4-ジメトキシアニリン	364
実施例9	2-[N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)]アミノチアゾール	247
実施例10	N-(5-ニトロチオフェン- 2-イリデン)- 4-(6-ヒドロキシヘキシル) アニリン	226
比較例1	2-メチル- 4-ニトロアニリン	20

【0042】実施例11~15、比較例2

合成例5~9によって得られた各化合物 10重量部と、ポリメチルメタクリレート 100重量部をクロロホルムに溶解させて混合し、スピンコートにより、厚さ約  $1.5\mu\text{m}$  の薄膜を作成した。該薄膜は透明性および平滑性に優れていた。また得られた薄膜について、W.H.G. Horsthu is, Appl. Phys. Lett. 55, 616(1989)に記載された方法にしたがって、電場による配向を行い、電気光学係数

(Pockels係数)の計測を行なった。結果を表3に示す。また比較例2として、4-(ジメチルアミノ)- 4'-ニトロスチルベンについて同様の計測を行なった。その結果を表3に併せて示す。但し、4-(ジメチルアミノ)- 4'-ニトロスチルベンの使用量を10重量部とすると薄膜の透明性が損なわれたので、その使用量を4重量部とした。

【0043】

【表3】



	使用した化合物	Pockels係数 ( $r_{33}$ ) (単位: pm/V)
実施例11	N-(チオフェン-2-イリデン)-4-ジメチルアミノアニリン	1.6
実施例12	N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン) アニリン	2.2
実施例13	N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)-4-ジメチルアミノアニリン	21
実施例14	N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)-2,4-ジメトキシアニリン	9.6
実施例15	2-[N-(5-ニトロチオフェン-2-イリデン)]アミノチアゾール	8.0
比較例2	4-(ジメチルアミノ)-4'-ニトロスチルベン	6.0

## 【0044】実施例16

合成例10によって得られた化合物10重量部、ノルボルネン系樹脂（日本合成ゴム（株）製ARTON G）100重量部およびバタトルエンスルホン酸0.01重量部をトルエンに溶解させた溶液を二分し、その一方を24時間加熱還流した後、スピンコートにより、厚さ約1.5 $\mu$ mの薄膜を作製した。この薄膜について電場による配向を行ない、電気光学係数を計測したところ7.5 pm/Vであった。上記の二分した溶液の他方を加熱還流処理をせずスピンコートにより薄膜化したものと赤外吸収スペクトルを比較すると、加熱還流処理したものでは3500 $\text{cm}^{-1}$ のO-H伸縮振動に由来する吸収の減少が見られ、樹脂のエステル基と合成例10によって得られた化合物の水酸基と

が交換反応を起こし合成例10によって得られた化合物が樹脂と化学的に結合を形成していることが確認された。

## 【0045】

【発明の効果】本発明の非線形光学素子は、従来より非線形光学素子用材料として知られている有機化合物に比し高いSHG特性または電気光学的效果を示し、しかも安定で大きな結晶を容易に得ることができ、さらに、高分子マトリックス中に十分な濃度で分散あるいは溶解させることができ、また良好な加工性を有し機械的強度に優れ、かつ外部電場により容易に配向させることができる有機化合物を有してなるものである。製造が容易で工業的に実用性が高く、安定な特性を示す非線形光学素子として優れたものである。

フロントページの続き

(72)発明者 重本 建生

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 神谷 真美

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内